

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 30 B 29/04

識別記号

庁内整理番号  
8518-4G

④ 公開 平成2年(1990)10月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 ダイヤモンド膜の製造方法

⑭ 特 願 平1-84289

⑮ 出 願 平1(1989)4月3日

⑯ 発 明 者 手 島 章 友 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社  
内

⑰ 出 願 人 富士通株式会社 神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

⑱ 代 理 人 弁理士 井 桁 貞一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ダイヤモンド膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

表面に酸化膜を有する被処理基板上にダイヤモンドの薄膜を成長させる際に、予め水素プラズマにより被処理基板上の酸化膜を還元除去した後、低圧合成法により膜成長を行うことを特徴とするダイヤモンド膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (概要)

マイクロ波プラズマ化学気相成長法により形成するダイヤモンド膜に関し、

被処理基板上に平滑性の優れたダイヤモンド膜を形成することを目的とし、

表面に酸化膜を有する被処理基板上にダイヤモンドの薄膜を成長させる際に、予め水素プラズマにより被処理基板上の酸化膜を還元除去した後、

低圧合成法により膜成長を行うことによりダイヤモンド膜の製造方法を構成する。

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は被処理基板上への平滑性の優れたダイヤモンド膜の製造方法に関する。

ダイヤモンドは炭素(C)の同素体であり、所謂ダイヤモンド構造を示し、モース(Mohs)硬度10と大きく、また熱伝導度は2000 W/mKと他の物質に較べて格段に優れている。

そこで、この特性を利用して各種の用途が開発されている。

すなわち、熱伝導度の高いのを利用してLSI、VLSIあるいはレーザなど半導体素子のヒートシンク(Heat-sink)の構成材として着目されている。

また、硬度の高いのを利用してドリルの刃やバイトに使用することが考えられており、タングステン・カーバイト(WC)など高硬度な焼結合金からなるこれら工具の上に被覆して使用することが試みられている。

(従来の技術)

ダイヤモンドの合成法としては高圧合成法と低圧合成法が知られている。

ここで、高圧合成法は比較的サイズの大きな単結晶を育成するのに適した方法ではあるが、装置が大掛かりであり、成長速度も著しく遅く、そのためコストが高くつくと言う問題がある。

これに対し、低圧合成法にはマイクロ波プラズマ化学気相成長法(略してマイクロ波プラズマCVD法)やプラズマジェットCVD法などがあり、成長速度が前者に較べて著しく速く、被処理基板上に微結晶の形で成膜できる点に特徴がある。

第1図は低圧合成法を代表するマイクロ波プラズマCVDを行う装置の構成を示すものである。

すなわち、反応管1は石英よりなり、装置の中央に置かれ、反応ガスは反応管1の上部に設けられている導入口2より供給され、図示を省略した排気系に繋がる排気口3より排出される。

一方、マイクロ波導波管4は反応管1の中央に面して直角に配置されており、反応管1の反対側

にはブランジャ5があり、この位置を調節することによりマイクロ波導波管4から伝播してくるマイクロ波を反射して反応管1の中の所定位置に定在波を立たせることができる。

また、マイクロ波導波管4の前方で反応管1の中央には支持棒6に支えられて窒化硼素(BN)などマイクロ波を吸収しない耐熱材料からなる基板ホルダー7があり、この上に被処理基板8が載置されている。

なお、反応管1はこの周囲に水冷ジャケット9を備える冷却構造をとっており、また上部にはプリズム10があり、ビューポート11を通して被処理基板8を観察できるよう構成されている。

次に、かかる装置を用いて被処理基板8の上にダイヤモンド膜を成長せしめるには、排気系を動作させて十分に真空排気した状態で導入口2よりメタン( $\text{CH}_4$ )などの反応ガスを導入すると共にマイクロ波導波管4からマイクロ波を出射し、ブランジャ5の位置を調節して被処理基板8の直上に定在波を立たせるようにする。

が限定されていた。

(発明が解決しようとする課題)

以上記したように低圧合成法を使用すると特定種類の被処理基板の上にダイヤモンド膜を成長させることができる。

然し、被処理基板上に傷が存在しないとダイヤモンドの成長が起こりにくく、また傷の存在のために平坦性が著しく悪いことが用途が限定される原因となっている。

(課題を解決するための手段)

上記の課題は表面に酸化膜を有する被処理基板上にダイヤモンドの薄膜を成長させる際に、予め水素プラズマにより被処理基板上の酸化膜を還元除去した後、低圧合成法により膜成長を行うことにより解決することができる。

(作用)

Si, Ti, W, Moおよびこの炭化物のような特定の

このようにすると被処理基板8がマイクロ波の吸収体であれば、マイクロ波を吸収して温度上昇し、また反応ガスもこのエネルギーを吸収して温度上昇し、プラズマ化すると共に分解することにより被処理基板8の上にダイヤモンド膜の成長が行われる。

然し、この方法を用いてダイヤモンド膜を成長させる場合に被処理基板の種類が限られており、また被処理基板の表面に傷が存在しなければ容易に成長しないと云う問題がある。

すなわち、実験の結果、ダイヤモンド膜が成長できる金属はシリコン(Si)、チタン(Ti)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)などの金属またはこれらの炭化物か白金(Pt)などに限られている。

また、かかる金属を用いても表面に傷が存在しなければダイヤモンドが仲々成長しないと云う問題がある。

そのため、表面にダイヤモンドなどで微少な傷をつけた被処理基板上にダイヤモンド膜を成長させているが、表面の平滑性が著しく悪いので用途

材料からなる被処理基板の上にしかダイヤモンドの成長が生じない理由は明確ではないが、恐らくプラズマCVD中にこれらの金属或いは非金属の炭化物が生じ、これが核となってダイヤモンドの成長が起こると考えられる。

それにしても、CVD法や真空蒸着法などにより通常の膜形成を行う際の核の発生密度は $10^{11}$ 個 $\sim 10^{12}$ 個/cm<sup>2</sup>であるのに対し、ダイヤモンドの場合は $10^7 \sim 10^8$ 個/cm<sup>2</sup>と少なく、そのために被処理基板に傷を設けて核の発生を助ける処理が必要となる。

例えば、反応ガスとしてメタン(CH<sub>4</sub>)を例にとれば、プラズマ化することにより $\cdot\text{CH}_3$ (CH<sub>3</sub>ラジカル)と $\cdot\text{H}$ (Hラジカル)を生じ、これは被処理基板に衝突して基板面上を運動し、複数個の $\cdot\text{CH}_3$ が結合して核を形成しようとするが、仲々有効な結合が生じない。

一方、傷が存在すると $\cdot\text{CH}_3$ の自由な運動が妨げられ、その結果、有効な結合が生じやすく結晶核となると考えられる。

る基板ホルダー7の上におき、支持棒6を調節してマイクロ波導波管4の中心軸より1cm下に位置決めした。

次に、反応ガスとしてはCH<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>を用い、流量比は0.5 : 100とした。

先ず、排気系を動作させた状態でH<sub>2</sub>ガスだけを80 SCCMの条件でマイクロ波を投入し、ブランジヤ5を調節して被処理基板(Si基板)8の中央表面の位置にプラズマを発生させた。

このとき、マイクロ波発生装置の出力は600 Wとし、装置内のガス圧は30 Torrに保った。

この状態を30分保持して被処理基板8の酸化皮膜を除去し、次にH<sub>2</sub>ガスに0.4 SCCMのCH<sub>4</sub>を添加した。

なお、このプラズマCVDを通じ被処理基板8はマイクロ波により約850℃に上昇していた。

この条件で10時間に亘ってプラズマCVDを行った結果、厚さが4.2 μmで表面が平滑で鏡状をしたダイヤモンド膜を得ることができ、この膜厚の面内変動は膜厚の0.3%にしか過ぎなかった。

発明者はSi, Ti, W, Moなどの金属は表面に酸化皮膜(不動態皮膜)をもって安定した状態にあることから、この酸化皮膜を除去して金属の表面エネルギーが高い状態にしておけば、 $\cdot\text{CH}_3$ などのラジカルを吸着し易くなり、有効な核発生源になると考えた。

すなわち、金属表面に存在する多数のダングリングボンド(Dangling-bond)によりラジカルが捕獲されると考えた。

そして、被処理基板上に存在する酸化皮膜を水素プラズマで除去した後、ダイヤモンドの低圧合成を行った結果、被処理基板に傷をつけなくともダイヤモンド膜の膜形成が可能になった。

#### (実施例)

第1図に示すマイクロ波プラズマCVD装置を用い、被処理基板にSiウエハを用いてダイヤモンド膜の成長を行った。

すなわち、被処理基板8として(111)面を基板面とする単結晶Siを用い、これをBN焼結体からな

次に、この膜をX線回折およびラマン散乱分光法で調べたところ、グラファイトや無定形炭素を含まない良質のダイヤモンド膜であることを確認できた。

#### (発明の効果)

本発明によれば、鏡面に近い平滑なダイヤモンドを約0.42 μm/時の成膜速度で得ることができ、ヒートシンクなど各種の用途に使用することができる。

なお、この実施例においてはプラズマ発生手段としてマイクロ波を用いたが、ラジオ波(rf波)を用いても同様な結果を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はマイクロ波プラズマCVD装置の構成図である。

図において、

1は反応管、

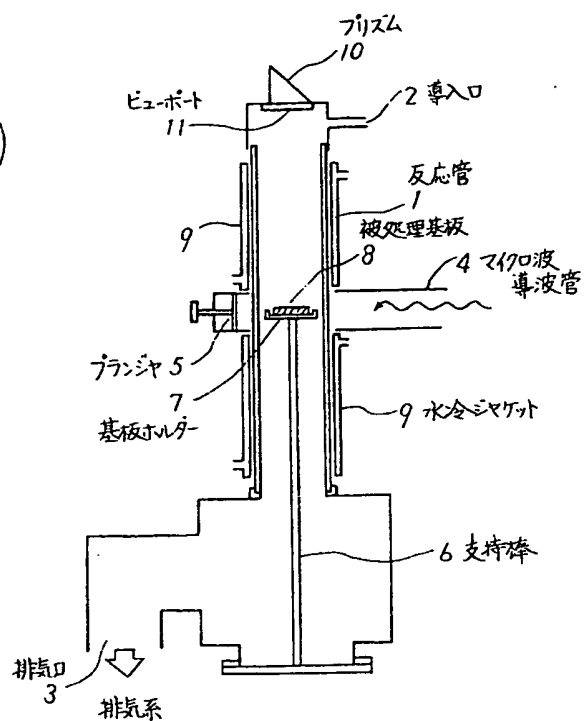
5はブランジヤ

4はマイクロ波導波管、

7は基板ホルダー、

8は被処理基板、  
である。

代理人 弁理士 井桁 貞一



マイクロ波プラズマCVD装置の構成図  
第1図